LIQUID HIGH PRESSURE SPRAYING EXTRACTION PROCESS

Patent number:

WO9611043 1996-04-18

Publication date:

EGGERS RUDOLF (DE); WAGNER HENNING (DE); SCHNEIDER MICHAEL (DE)

Inventor: Applicant:

MEYER LUCAS GMBH & CO (DE);; EGGERS RUDOLF (DE);; WAGNER HENNING (DE);; SCHNEIDER MICHAEL (DE)

Classification:

- international:

B01D11/04; B01D11/02

- european: B01D11/02B; C07F9/10K Application number: WO1995EP03950 19951006

Priority number(s): DE19944436223 19941011

Also published as:

EP0785814 (A1)

US5855786 (A1)

EP0785814 (B1)

Cited documents:

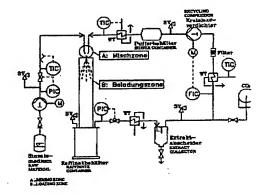
DE3919384 EP0450378

EP0464968 EP0137214

Report a data error here

Abstract of WO9611043

A liquid high pressure spraying extraction process by means of compressed gas is disclosed. A liquid and a gas are mixed in a mixing zone and substances contained in the spray particles that leave the mixing zone are separated in a separate loading zone, where spray particles are able to dwell for a sufficient period of time. Geometrically optimised flight paths for substance transfer are provided.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B01D 11/04, 11/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/11043

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

18. April 1996 (18.04.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/03950

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Oktober 1995 (06.10.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 36 223.4

11. Oktober 1994 (11.10.94)

Veröffentlicht

DE

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LUCAS MEYER GMBH & CO. [DE/DE]; Ausschläger Elbdeich 62, D-20539 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

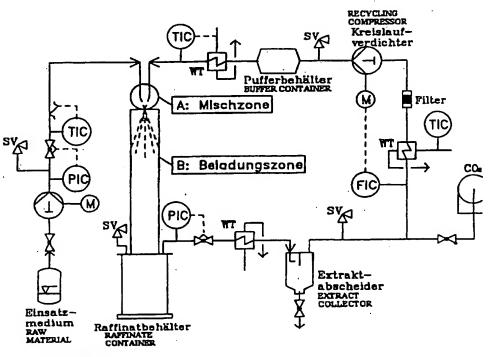
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EGGERS, Rudolf [DE/DE]; Stader Strasse 68, D-21614 Buxtehude (DE). WAGNER, Henning [DE/DE]; Benningsenstrasse 17, D-21073 Hamburg (DE). SCHNEIDER, Michael [DE/DE]; Ausschläger Elbdeich 62, D-20539 Hamburg (DE).
- (74) Anwalt: GLAESER, Joachim; Diehl, Glaeser, Hiltl & Partner, Königstrasse 28, D-22767 Hamburg (DE).
- (54) Title: LIQUID HIGH PRESSURE SPRAYING EXTRACTION PROCESS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HOCHDRUCKSPRÜHEXTRAKTION VON FLÜSSIGKEITEN

(57) Abstract

A liquid high pressure spraying extraction process by means of compressed gas is disclosed. A liquid and a gas are mixed in a mixing zone and substances contained in the spray particles that leave the mixing zone are separated in a separate loading zone, where spray particles are able to dwell for a sufficient period of time. Geometrically optimised flight paths for substance transfer are provided.

(57) Zusammenfassung

Erfindung bezieht Dic Verfahren ZUI sich auf ein Hochdrucksprühextraktion Flüssigkeiten Hilfe VOD mit verdichteten Gasen und umfaßt die Vermischung von Flüssigkeit und Gas in einer Mischzone und die Stofftrennung der aus der Mischzone austretenden Sprühpartikel in einer räumlich separierten Beladungszone. Sprühpartikeln steht eine Den Verweilzeit zur ausreichende Verfügung. Geometrisch optimierte hinsichtlich des Flugbahnen Stoffübergangs werden eingehalten.



A _MIXING ZONE B _LOADING ZONE

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	A	GA	Gabon	MR.	Mauretanien
AT	Osterreich	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
ΑŲ	Australien	GE	Georgien	NE	Niger
BB	Barbados		Guinea	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN GR	Griechenland	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso			NZ .	Neusceland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT .	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumanien
BŸ	Belarus	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CA	Kanada .	KE	Kenya	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE . SI	Slowenien
CH .	Schweiz	KR	Republik Korea		Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	'KZ	Kasachstan	SK	
CM	Kamerun.	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
. CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad .
CS	Tschechoslowakei	ĽŰ	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE.	Deutschland	MC	Monaco .	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
Fİ	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

WO 96/11043 PCT/EP95/03950

- 1 -

Verfahren zur Hochdrucksprühextraktion von Flüssigkeiten

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Hochdrucksprühextraktion von Flüssigkeiten (Lösungen, Suspensionen), mit Hilfe von komprimierten Gasen (CO2, Propan, Butan und Gemische davon mit und ohne Zusätze von Schleppmitteln wie: Ethanol, Propanol, Methanol, Aceton, Wasser, Methyl-Ethyl-Keton), umfassend die Vermischung von Flüssigkeit und Gas in einer Mischzone und die Stofftrennung der aus der Mischzone austretenden Sprühpartikel in einer räumlich separierten Extraktions- bzw. Beladungszone.

Bekanntermaßen ist für Extraktionsprozesse die Einstellung einer optimalen Verweilzeit notwendig. In diskontinuierlichen Batchverfahren ergibt sich diese durch die Zeitspanne der Beaufschlagung mit dem Extraktionsgas (DE 33 16 705 A1). Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht demgegenüber die kontinuierliche Führung des Extraktionsgases bei gleichzeitiger Gewährleistung optimaler Verweilzeiten der Flüssigkeit in diesem Gas.

Für die Zerkleinerung von Feststoffen ist der Einsatz von Druckwechselbeaufschlagungen bekannt (DE 26 32 045 C2). Bei Extraktionsvorgängen mit verdichteten Gasen muß die Dispergierung einer Flüssigkeit jedoch mit möglichst geringen Druckverlusten erfolgen, da sonst die Lösefähigkeit des Gases erheblich abnimmt und eine Extraktion unmöglich wird. Auch

eine Druckwechselbeaufschlagung wäre nachteilig, da die erzielbaren Tropfenspektren dann nicht mehr zeitkonstant wären und damit die Produktqualität uneinheitlich ausfallen würde. Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Hochdrucksprühextraktionsverfahren anzugeben, bei dem in einer Sprüheinrichtung eine gleichbleibende Feindispergierung der Flüssigkeit ohne Druckwechselbeaufschlagung erreicht wird und sich in einer geeigneten Extraktionsgeometrie die optimale Verweilzeit einstellt.

Im Unterschied zu bekannten Düsenextraktionsverfahren findet bei der Hochdrucksprühextraktion die Beladung nicht in einer Mischkammer statt. Vielmehr wird unterschieden zwischen einer Mischzone und einer daran anschließenden Beladungszone.

Die örtliche Trennung der beiden Verfahrensschritte "Mischen" und "Beladen" ist physikalisch von Vorteil, weil durch variable Gestaltung dieser beiden Zonen gemäß der Erfindung

a) beim Vermischen eine gegenüber bekannten Einrichtungen wesentliche erhöhte Turbulenz bzw. feinere Tropfenbildung eingestellt werden kann

und

b) in der nachfolgenden Beladungszone den aus der Mischzone austretenden Sprühpartikeln eine ausreichende Verweilzeit und geometrisch optimierte Flugbahnen für den Stoffübergang (Beladung) gegeben werden können.

Gegenüber herkömmlichen Sprühverfahren bietet die Hochdrucksprühextraktion den Vorteil, daß sich die herrschenden Prozeßbedingungen positiv auf die Versprühung auswirken. Bezüglich der Viskosität führt die unter Druck

wesentlich erhöhte Lösefähigkeit des Gases in der Flüssigkeit zu einer erheblichen Reduzierung, so daß die Flüssigkeit leichter in Tropfen zerschlagen werden kann. Insbesondere jedoch die mit zunehmendem Druck ermittelte Reduzierung der Grenzflächenspannung zwischen den zu vermischenden Phasen führt zur Bildung kleiner Tropfen (Beleg: Computergestützte Aufnahme von zwei Tropfen in überkritischem Kohlendioxid bei unterschiedlichen Drücken).

Die Mischzone ist darüber hinaus geometrisch so zu gestalten, daß die hohe kinetische Energie des verdichteten Gases durch einen optimalen Impulsaustausch zum Zerschlagen der Flüssigkeit in kleine Tropfen genutzt wird. Die räumliche Ausgestaltung der Mischzone bei der Sprühextraktion kann sowohl als Zweistoffdüse mit hochturbulenter Quer- oder Drallströmung des Gases als auch als zwei aufeinandergerichtete Einstoffdüse (Pralleffekt) ausgeführt werde. Denkbar ist ebenso der Einsatz eines statischen Mischers mit anschließender Einstoffverdüsung des Gemisches aus Gas und Flüssigkeit.

Die Ausgestaltung der Beladungszone richtet sich nach der für den Stoffübergang notwendigen Verweilzeit. Bei relativ kurzen Verweilzeiten, z. B. für die Entölung von Rohlecithin, ist eine zylindrische Ausgestaltung sinnvoll, weil der Stoffübergang vor dem Aufprall der versprühten Partikel auf die Wand der Beladungszone abgeschlossen ist. Bei wässrigen Phasen liegen größere Transportwiderstände vor, so daß die Beladungszone größere Verweilzeiten ohne Wandkontakt ermöglichen muß, z.b. ist für die Abtrennung von Koffein oder Nikotin aus wässrigen Lösungen die Kugel- oder abgeschnittene Kegelform von Vorteil. Gleiches gilt für den Fall, daß die aufnehmende Phase sich nahezu mit dem gesamten Feedstrom beladen muß, z.B. also der Rohölent-schleimung, bei der ca.

98% des Feedstromes in Lösung gehen und die Phosphatide in der Beladungszone abgeschieden werden.

Mit der Extraktion einhergehend kann auch eine bestimmte Partikelbildung angestrebt werden. Hierzu ist es sinnvoll, in der Extraktionszone ein anderes Gas als das zur Extraktion verwendete vorzulegen. Das sich bildende Gasgemisch zeichnet sich dann durch ein verändertes Lösungsverhalten aus, so daß die gewünschten Stoffe als mikrokristalline Partikel ausfallen (Beispiel: Extraktion mit CO₂ in einer Extraktionszone mit N₂).

Anwendung des Verfahrens gemäß der Erfindung:

Die Hochdrucksprühextraktion mit getrennter Misch- und Beladungszone eignet sich für reine Trennprobleme wie z.B.

- Entölung von Rohlecithin
- Entschleimung von Rohöl
- Entölung von hydrolisiertem Sojalecithin
- Entfettung und Entcholesterinisierung von Flüssigei
- Lipidgewinnung aus Biomassen aus der Fermentation
- Gewinnung von ätherischen Ölen und Aromen aus wässrigen oder alkoholischen Pflanzenextrakten
 - Wirkstoffentzug aus wässrigen Lösungen
- Koffein aus Kaffee- oder Tee-Extrakten, Ginseng, Pestizidentfernung aus wässrigen oder öligen Pflanzenextrakten (z.B. Hopfen)
- Erzeugung mikrokristalliner Stoffe z.B. Arzneimittel für Inhalatoren) aus Lösungen, wobei das Lösemittel in verdichten Gas(gemisch) löslich ist (z.B. Ethanol, Wasser u.a.)
 - Trocknung von wasser-lösemittelhaltigen Gemischen.

Sie eignet sich auch zur Herstellung von neuen Produkte, z.B. zur Beschichtung von Antibiotika mit Phosholipiden, die gemeinsam zuvor z. B. in einem Alkoholgemisch gelöst waren, das in der Beladungszone in das überkritische Gas übergeht. Damit eröffnen sich Anwendungen der Hochdrucksprühextraktion im Bereich pharmazeutischer und diätetischer Produkte.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der Zeichnung beispielsweise erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Fließschema der Anlage zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung.

Die Fig. 2 bis 4 zeigen schematische Ausführungsformen der Mischzone.

Die Fig. 5 bis 7 zeigen schematische Ausführungsformen für die Beladungszone.

Fig. 8 zeigt ein Beladungsprofil für das Fluid in rohrförmiger Beladungszone.

Ausführungsbeispiele Entölung von Lecithin

Rohes Sojalecithin wird in einem Verfahren nach Fig. 1 als Einsatzmedium in der Innenmischkammer einer Zweistoffdüse mit einem überkritischen Fluid bei Extraktionsbedingungen im Querstrom vermischt und anschließend als Tropfendispersion in eine zylinderförmige Beladungszone (14,3 mm Innendurchmesser) eingesprüht. In der zweiphasigen Strömung nimmt die fluide Phase bei Verweilzeiten von 20s bis 40s soviel Öl aus den

Rohlecithinpartikeln auf, daß diese nahezu vollständig entölt sind. Das entölte Lecithin wird mechanisch (Zyklon) aus dem Fluidstrom abgetrennt und fällt als Wertstoff pulverförmig im Raffinatsammelbehälter an, während das beladene Fluid in einer Extraktabscheidestufe bei verringerten Drücken und Temperaturen regeneriert wird. Durch Verdichtung in einer Pumpe und Temperatureinstellung in einem Wärmeübertrager kann das regenerierte Fluid der Mischzone im Kreislauf erneut zugeführt werden.

Bei Verwendung von Kohlendioxid als fluider Phase werden folgende Verfahrensparameter eingestellt:

Extraktionsdruck:350 bar-1.000 bar (bevorzugt:450bar-700 bar)

Extraktions-

temperatur: 60°C-150°C (bevorzugt: 100°C-140°C)

Massenstromverhältnis ----

(kg Fluid/

kg Einsatzmedium):

25 -100

(bevorzugt: 50 - 75)

Abscheidedruck:

50 bar-200 bar (bevorzugt:100 bar-150 bar)

Abscheide. -

temperatur:

20°C -80°C

(bevorzugt: 40°C - 60°C).

Ein rohes Sojalecithin mit einem Phosphatidgehalt von ca. 65 % kann bei den bevorzugten Bedingungen auf einen Restölgehalt von unter 1,5 Gew.-% entölt werden.

In der Mischzone wird bei Reynoldzahlen von 100.000 - 200.000 sehr hohe Turbulenz erreicht. Auch in der anschließenden eine turbulente wird bevorzügt Zweiphasenströmung bei Re-Zahlen von 30.000 - 50.000 eingestellt.

Rohölentschleimung

Die Rohölentschleimung, bei der das aus der beladenen Fluidphase ausfallende Raffinat sowie das extrahierte Öl die Wertstoffe bilden, wird bei denselben Extraktions- und Abscheidebedingungen wie die Lecithinentölung durchgeführt. Durch den hohen in die Fluidphase übergehenden Ölanteil von 98 % muß das Massenstromverhältnis entsprechend auf 100 - 300 erhöht werden. Obwohl die Beladung bevorzugt in einer kugelfömigen Geometrie durchgeführt werden sollte, konnte in einer rohrförmigen Beladungszone bei 700 bar und 120°C schon eine Entschleimung auf einen Phosphorgehalt von 78 ppm im Öl erreicht werden.

Kontinuierlicher Anlagenbetrieb

Es ist bisher keine Möglichkeit bekannt, einen pulverförmigen Feststoff, wie er bei der Lecithinentölung als Raffinat anfällt, kontinuierlich aus einem Druckbehälter auszutragen.

Versuche haben gezeigt, daß verdichtetes Lecithin einen druckdichten Pfropfen bildet. Somit ist ein Austrag über einen druckfesten Extruder mit anschließender Gassperrstrecke möglich. Das in dem Extruder verdichtete Lecithin bildet in der Gassperrstrecke einen druckdichten Pfropfen und wird als solcher ausgetragen. Dieses ist insbesondere bei Einsatz eines selbstreinigenden Zweiwellenextruders denkbar, da der Transport in einem Einwellenextruder durch die Kohäsion an den Schneckenwänden zum Erliegen kommt.

Für einen quasikontinuierlichen Betrieb hat sich der Einsatz von zwei oder mehr wechselseitig im Batchprozeß betriebenen Extraktionsapparaten, die aus der Verdüsungseinrichtung, Extraktionszone und Auffangbehälter bestehen, bewährt. Während

With a ma

der Entleerung eines Raffinatsammelbehälters kann in einem anderen Extraktionsapparat die Extraktion weiter durchgeführt werden.

Abscheidung des Feststoffübertrags

In der Strömung aus dem Raffinatsammelbehälter in den Ölabscheider werden mit dem beladenen Öl auch Feststoffpartikel mitgeführt. Dieser Produktverlust ist auf die durch die geringe Dichtedifferenz zwischen Feststoff und verdichtetem Gas ungenügende Abscheidung im Schwerefeld Erst im Tangentialfeld läßt sich ein zurückzuführen. Feststoffrückhalt im Raffinatbehälter ausreichender Dazu wird im Raffinat-sammelbehälter ein verwirklichen. tangentialer Einlauf der Zweiphasenströmung vorgesehen und zusätzlich ein nachgeschalteter Hochdruckzyklon Extraktionsbedingungen eingesetzt. Erst hinter Hochdruckzyklon wird der Druck für die Ölabscheidung reduziert.

Extraktions- und Abscheidebedingungen

Die Drücke und Temperaturen im Extraktions- und Abscheidebereich sollen so aufeinander abgestimmt werden, daß sich ein energetisch günstiger Betrieb bei guten Extraktionsergebnissen realisieren läßt. Für die Entölung von rohem Lecithin haben sich dabei Extraktionssdrücke bei 480 bar bewährt. Bei Temperaturen von 120°C bis 140°C ist die Dichte des Extraktionsgases bei steigender Löslichkeit für den aufzunehmenden Wertstoff erniedrigt, so daß sowohl die Beladung als auch die Feststoffrückhaltung entsprechend 2.4 effektiv ist.

Die Ölabscheidung hingegen soll bei möglichst hohen Drücken durchgeführt werden, 80 daß der Aufwand Rekomprimierung des Kreislaufgases verringert wird. Geeignet daher Abscheidebedingungen, bei denen das überkritisch bleibt. Bewährt hat sich ein Abscheidedruck von 150 bar bei Temperaturen, die sich nach der Entspannung einstellen (50°C bis 70°C). Die Rekomprimierung Kreislaufgases kann bei überkritischen Bedingungen so durch die Kompressionswärme daß Extraktionstemperatur erreicht wird. Dadurch läßt sich sowohl Kühlung zur Verflüssigung des Gases vor der auch die Aufheizung Rekomprimierung als nach der Rekomprimierung einsparen.

Verdüsung des Einsatzmaterials

Bei einem bekannten Verfahren (EP 0 137 214) wird das Einsatzmaterial in einer düsenähnlichen Mischeinrichtung mit dem Extraktionsgasstrom in Verbindung gebracht. Diese Mischeinrichtung ist durch eine echte Verdüsung zu ersetzen. Ziel der Verdüsung ist die Erzeugung von kleinen Tropfen, die in einer separaten Extraktionszone bei kurzen Diffusionswegen extrahiert werden.

Für die Einsatzmaterialien besteht die Möglichkeit einer Viskositätserniedrigung vor der Verdüsung. Für hochviskose Naturstoffe (z.B rohes Lecithin) kann dieses durch eine Vorwärmung auf maximal 70°C und eine Vorvermischung mit einem Teilstrom an Extraktionsgas erreicht werden. Durch die Vorvermischung kann die Viskosität um den Faktor 10 reduziert werden. Eine kontinuierliche Vorvermischung des Einsatzmaterials wird in einem mit einem Druckrohr gekapselten statischen Mischer erreicht.

Der Tropfenzerfall einer hochviskosen Flüssigkeit im Gasstrom wird durch die in dem o.a. Patent vorgeschlagene Führung des Extraktionsgases 'in der gleichen Richtung' wie das Einsatzgemisch nur ungenügend erreicht. Für die technische Ausführung ist eine Düsenform zu wählen, in der der Extraktionsgasstrom den Einsatzmaterialstrom quer zu dessen Eintritt zerschlägt. Somit kann der Strömungsimpuls des Extraktionsgases vollständig zur Tropfenbildung verwendet werden. In einer inneren Mischkammer der Düse wird das Zweiphasengemisch gebildet, bevor es durch eine Verjüngung in die Extraktionszone eingedüst wird.

Neben einer solchen Querstromdüse ist auch eine Dralldüse denkbar, in der der Gasstrom in einer Drallströmung geführt wird. Einem hochviskosen Einsatzmaterial kann keine Drallströmung aufgeprägt werden, so daß dieses quer zum Drallstrom des Extraktionsmittels in diesen eintritt, dabei zerkleinert wird und die gebildeten Tropfen in dem Drallstrom als Mischströmung mitgeführt werden. Anschließend erfolgt ebenfalls die Eindüsung in die Extraktionszone.

Extraktionszone

Die Extraktionszone ist als eigenständige, der Verdüsung nachgeschaltete Anlagenkomponente auszulegen. In der Extraktionszone wird die Turbulenz und die Verweilzeit der zweiphasigen Strömung zwischen den in der Verdüsung gebildeten Partikeln und dem Extraktionsgas eingestellt.

Grundsätzlich kann die Extraktionszone als Rohrstrecke oder als Behälter ausgeführt werden. Die Rohrstrecke eignet sich für Medien, die unmittelbar nach Austritt aus der Verdüsung einen rieselfähigen Feststoff ausbilden (z.B. Lecithin). Medien, die flüssige Tropfen bilden (z.B. rohes Sojaöl), bzw.

erst nach endlich langer Extraktionszeit einen Feststoff ausbilden, müssen in einen Behälter mit größerem Durchmesser (ideal:Kugelbehälter) eingedüst werden, da diese Medien einen flüssigen Film an der Wand einer Rohrstrecke ausbilden würden und somit die während der Verdüsung gewonnene Oberflächenvergrößerung zunichte gemacht würde.

Die Zweiphasenströmung aus der Extraktionszone wird direkt in einen Raffinatsammelbehälter geführt, in dem sich das Raffinat absetzen kann.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der Zeichnungen beispielsweise erläutert.

Fig. 1 zeigt die Teile einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung.

Fig. 2 bis 4 zeigen Querschnittsansichten durch Ausführungsformen für die Mischzone. Fig. 2 zeigt eine
Zweistoffdüse mit Querstromführung und innerer
Mischkammer. Fig. 3 zeigt die äußere Vermischung
im Prallstrom von zwei Einstoffdüsen. Fig. 4
zeigt die innere Vermischung in einer Dralldüse.

In den Fig.

sind Ausführungsformen für die Beladungszone gezeigt, die sich der im oberen Teil gezeigten Mischzone anschließt. Bei Fig. 5 liegt ein zylindrisches Rohr als Beladungszone vor, während nach Fig. 6 mit einem kugelförmigen Behälter gearbeitet wird. Bei Fig. 7 ist die

Beladungszone als stumpfer Kegel abgebildet.

Committee Contract Contract

Fig. 8

zeigt eine Darstellung des Beladungsprofils für das Fluid in rohrförmiger Beladungszone, wobei die relative Fluidbeladung über der Länge der Beladungszone ausgebildet ist.

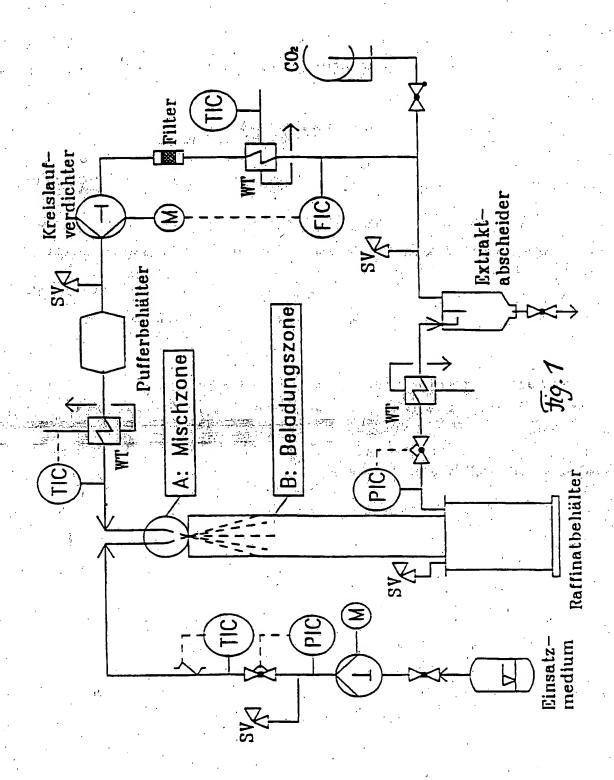
Fig. 9

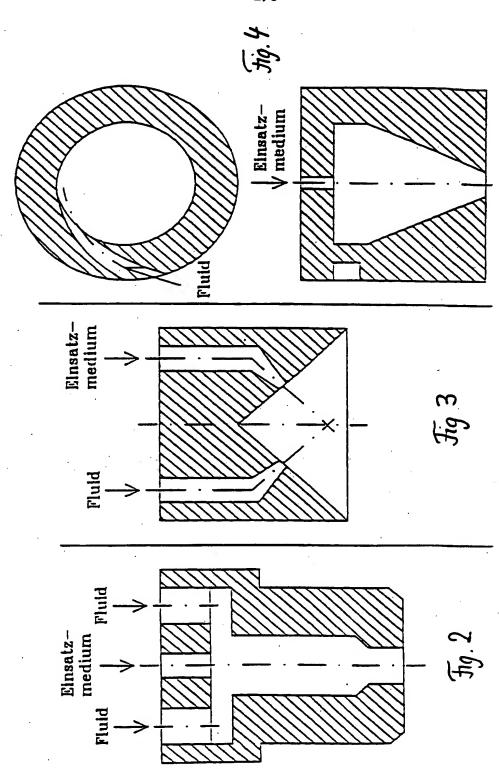
zeigt zwei Kopien von Fotos von Tropfenkonturen unter unterschiedlich hohem Druck (p = 13 bzw. 70 MPa) aber gleicher Temperatur (393 k), die die überraschenderweise unter hohem Druck erreichbare große Stoffaustauschfläche bei dem Verfahren gemäß der Erfindung durch Gegenüberstellung belegen.

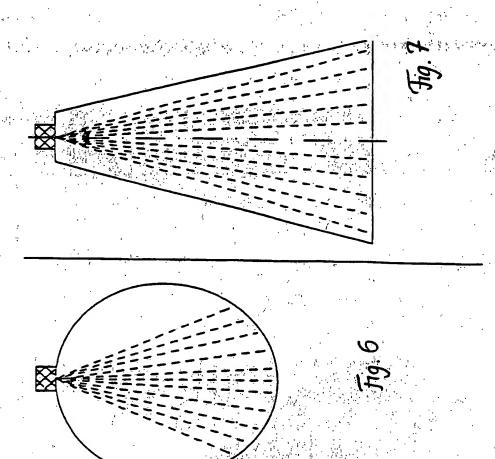
Da die Figuren hinreichend mit Beschriftungen versehen sind, bedarf es keiner weiteren textlichen Beschreibung an dieser Stelle.

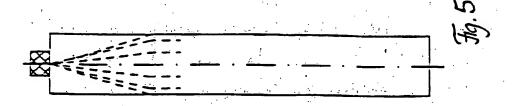
Patentanspruch

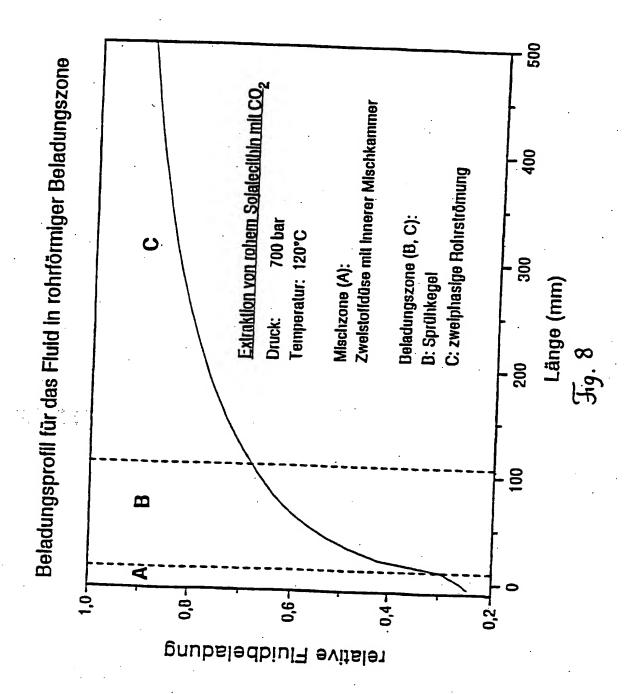
Verfahren zur Hochdrucksprühextraktion von Flüssigkeiten (Lösungen, Suspensionen) mit Hilfe von verdichteten Gasen (CO2, Propan, Butan und Gemische davon mit und ohne Zusätze von Schleppmitteln wie: Ethanol, Propanol, Methanol, Azeton, Wasser, Methyl-Ethyl-Keton), umfassend die Vermischung von Flüssigkeit und Gas in einer Mischzone und die Stofftrennung der aus der Mischzone austretenden Sprühpartikel in einer räumlich separierten Beladungs- bzw. Extraktionszone, dadurch gekennzeichnet, daß den Sprühpartikeln sowohl eine ausreichende Verweilzeit zur Verfügung steht als auch geometrisch optimierte Flugbahnen hinsichtlich des Stoffübergangs zwecks Beladung des verdichteten Gases mit den extraktiv aus den Sprühpartikeln abgetrennten stofflichen Komponenten eingehalten werden.







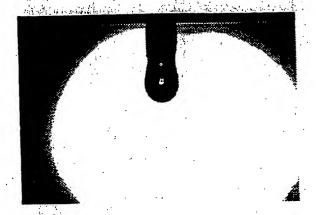




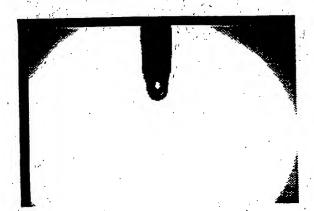
WO 06/11043

PCT/EP95/03950

5/5



p=13 MPa, T=393 K



p=70 MPa, T=393 K

Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 95/03950

. CLASSIF	ICATION OF SUBJECT MATTER		
PC 6	B01D11/04 B01D11/02	·	•
			٠,
cording to	International Patent Classification (IPC) or to both national classi	fication and IPC	
FIELDS S	SEARCHED	in medal	
inimum doo PC 6	cumentation searched (classification system followed by classification by the searched by classification by the searched by classification by the searched by	·	
PC 0	· ·		
	on searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	earched
ocumentatio	on searched other than minimum declaration to the distinction		
làdana de	ta base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)	
rectionic as			
DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
ategory ·	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
	DE,A,39 19 384 (HWS HANS W SCHMI	DT GMBH &	1
`	CO K) 20 December 1990		
İ	see figures 1-3	•	
. 1	EP,A,O 450 378 (KRUPP GMBH) 9 00	toher 1991	1
^	see column 5, line 25 - column 6	i, line 20;	
	figure		
		MAI VTTV	1
A	EP, A, O 464 968 (BRUKER FRANZEN	MALTIIN	
	GMBH) 8 January 1992 see figures		
			· ·
A	EP,A,O 137 214 (SUEDDEUTSCHE		
	KALKSTICKSTOFF) 17 April 1985	·	
	cited in the application		
	·		
		•	
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are lists	ed in annex.
L.J	ategories of cited documents:	"I" later document published after the	international filing date
•		or priority date and not in conflict cited to understand the principle of	
CODE	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	invention	
"E" earlier document but published on or after the international filing date		"X" document of particular relevance; cannot be considered novel or can involve an inventive step when the	
'1 ' domm	nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another	este de la companie de contraction de la contrac	the claimed invention
فلسانه	on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve a	more other such docu-
other	r means	ments, such combination being of in the art.	Mode to a berson annee
"P" docum	ment published prior to the international filing date but than the priority date claimed	'&' document member of the same pa	
l .	ne actual completion of the international search	Date of mailing of the internations	i search report
1	·	40-02-00	36
	18 January 1996	19-02-199	<u> </u>
Name and	d mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo mi, Fax (+31-70) 340-3016	Kanoldt, W	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

em al Application No PCT/EP 95/03950

 Patent document ited in search report	Publication date	Patent fa membe	mily (s)	Publication date
DE-A-3919384	20-12-90	NONE		
 EP-A-0450378	09-10-91	DE-C- AT-T- DE-D- JP-A- US-A-	4010400 -126450 59106240 6039204 5229000	29-05-91 15-09-95 21-09-95 15-02-94 20-07-93
 EP-A-0464968	08-01-92	DE-A- US-A-	4021239 5258057	09-01-92 02-11-93
EP-A-0137214	17-04-85	DE-A- AU-B- AU-B- CA-A- JP-A-	3329249 564964 3071084 1251620 60054705	21-02-85 03-09-87 14-02-85 28-03-89 29-03-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

n. ales Aktenzeichen PCT/EP 95/03950

•	•	PUI/EP 9	3/03930
A. KLASS IPK 6	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B01D11/04 B01D11/02	,	
			·
	sternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	assifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo		-
IPK 6			
Recharchier	te aber meht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebie	te fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendet	e Suchbegriffe)
			·
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		Day 4
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden i die	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,39 19 384 (HWS HANS W SCHMID CO K) 20 Dezember 1990 siehe Abbildungen 1-3	T GMBH &	1
A	EP,A,D 450 378 (KRUPP GMBH) 9.0kt siehe Spalte 5, Zeile 25 - Spalte 20; Abbildung		1
A	EP,A,O 464 968 (BRUKER FRANZEN AN GMBH) 8.Januar 1992 siehe Abbildungen	ALYTIK	
A	EP,A,O 137 214 (SUEDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 17.April 1985 in der Anmeldung erwähnt		
	·		
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie	
* Besondere 'A' Veröff aber t		T Spätere Veröffentlichung, die nach de oder dem Prioritändatum veröffentli Anmeldung nicht kollidiert, sondern Erfindung zugrundeliegenden Prinzip Theorie angegeben ist	cht worden ist und mit der nur zum Verständnis des der
'L' Veröff schein	declatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- ien zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbenicht genamten Veröffentlichung belegt werden	"X" Veröffentlichung von besonderer Bed kann allein aufgrund dieser Veröffen erfinderischer Tätigkeit beruhend bet	tichung nicht als neu oder auf rachtet werden
O. Actoll or soll or	der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) fendichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Malinahmen bezieht	kam nicht als auf erfinderischer Tät werden, wenn die Veröffentlichung n Veröffentlichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachmat 2. Veröffentlichung, die Mitglied dersel	igkeit beruhend betrachtet nit einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in naheliegend uit
dem t	ceanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	
1	8.Januar 1996	1 9 -02-199	6
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Ripwijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Kanoldt, W	

1

Angeben zu Veröffentlichungen, die zur zelben Patentfamilie gehören PCT/EP 95/03950

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3919384	20-12-90	KEINE	
EP-A-0450378	09-10-91	DE-C- 4010400 AT-T- 126450 DE-D- 59106240 JP-A- 6039204 US-A- 5229000	29-05-91 15-09-95 21-09-95 15-02-94 20-07-93
EP-A-0464968	08-01-92	DE-A- 4021239 US-A- 5258057	09-01-92 02-11-93
EP-A-0137214	17-04-85	DE-A- 3329249 AU-B- 564964 AU-B- 3071084 CA-A- 1251620 JP-A- 60054705	21-02-85 03-09-87 14-02-85 28-03-89 29-03-85

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☑ BLACK BORDERS
☑ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☑ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☑ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.